

26. 4. 2004

日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

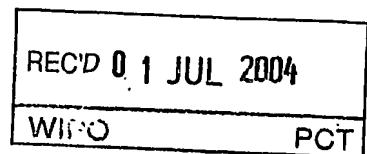
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 4月24日

出願番号  
Application Number: 特願2003-120339

[ST. 10/C]: [JP2003-120339]

出願人  
Applicant(s): 三井化学株式会社

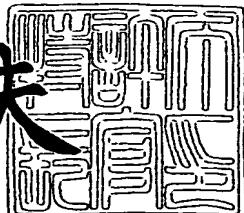


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0002213

【提出日】 平成15年 4月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01B 33/12

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内

【氏名】 大池 俊輔

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内

【氏名】 高村 一夫

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内

【氏名】 村上 雅美

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内

【氏名】 奎田 武司

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧村 浩次

**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 014535**【納付金額】** 21,000円**【その他】** 国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成14年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「次世代半導体材料・プロセス基盤技術開発」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの）**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9710873**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質シリカフィルム形成用塗布液、および該塗布液から得られる多孔質シリカフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルコキシラン類の部分的な加水分解縮合物と、界面活性剤と、有機両性電解質とを含有してなり、かつ金属含有量が50ppb以下であることを特徴とする保存安定性に優れた多孔質シリカフィルム形成用塗布液。

【請求項 2】

前記塗布液が、アルコキシラン類、界面活性剤、酸触媒、水、有機溶媒、および有機両性電解質を添加混合して、該アルコキシラン類を部分的に加水分解・脱水縮合させて得られることを特徴とする請求項 1 に記載の保存安定性に優れた多孔質シリカフィルム形成用塗布液。

【請求項 3】

前記塗布液が、アルコキシラン類、界面活性剤、酸触媒、水、および有機溶媒を添加混合して、該アルコキシラン類を部分的に加水分解・脱水縮合させ、次いで有機両性電解質を添加混合して得られることを特徴とする請求項 1 に記載の保存安定性に優れた多孔質シリカフィルム形成用塗布液。

【請求項 4】

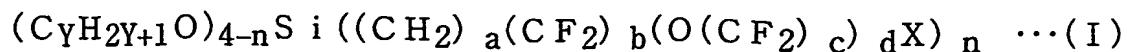
前記有機両性電解質が、アミノ酸および／またはペプチドであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の保存安定性に優れた多孔質シリカフィルム形成用塗布液。

【請求項 5】

前記有機両性電解質が、前記多孔質シリカフィルム形成用塗布液中に0.1～600ppmの量で含有されていることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の保存安定性に優れた多孔質シリカフィルム形成用塗布液。

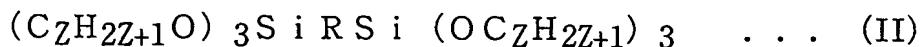
【請求項 6】

前記アルコキシラン類が、下記一般式 (I)



(式中、Y=1~4、n=0~3、a=0~3、b=0~10、c=1~3、d=0~3の整数、XはF、OCF<sub>3</sub>、OCF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、またはC<sub>6</sub>H<sub>e</sub>F<sub>5-e</sub>（式中、e=0~4である）のいずれかを示す）、および／または

下記一般式 (II)



(式中、Zは1~4の整数、Rはアルキレン基、またはフェニレン基を示す)  
で表わされるアルコキシラン類であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の保存安定性に優れた多孔質シリカフィルム形成用塗布液。

#### 【請求項 7】

前記界面活性剤が、ポリアルキレンオキシド構造を有し、かつ、該界面活性剤のモル数が、前記アルコキシラン類のモル数に対して0.003~0.05倍の範囲となるように用いられることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の保存安定性に優れた多孔質シリカフィルム形成用塗布液。

#### 【請求項 8】

請求項1~7のいずれかに記載の多孔質シリカフィルム形成用塗布液を用いて得られることを特徴とする均一な細孔を有する多孔質シリカフィルム。

#### 【請求項 9】

請求項8に記載の多孔質シリカフィルムからなることを特徴とする層間絶縁膜。

#### 【請求項 10】

請求項9に記載の層間絶縁膜が用いられていることを特徴とする半導体装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の技術分野】

本発明は、光機能材料、電子機能材料などに用いることができる多孔質フィルムを形成するための保存安定性に優れた多孔質シリカフィルム形成用塗布液、および該塗布液から得られる均一な細孔を有する多孔質シリカフィルムに関する。

##### 【0002】

### 【発明の技術的背景】

近年、均一な細孔（細孔径2~50nm）を有する多孔質の無機化合物が開発され、その多孔質の無機化合物は、従来から用いられているゼオライト等の酸化物に比べ、大きな細孔を有し、細孔容積および表面積が大きいため、触媒担体、分離吸着剤、燃料電池、センサー等への利用が検討されている。

### 【0003】

このような均一な細孔を有する多孔質材料の製造方法に関しては、有機化合物を利用した無機化合物の構造制御を利用した方法が注目されている。特に有機化合物と無機化合物との相互作用による協同的な組織化（自己組織化）を利用することで形成される均一な細孔を有する酸化物は、従来のゼオライト等に比べ、大きな細孔容積、表面積を持つことが知られている。

### 【0004】

有機化合物と無機化合物との相互作用による協同的な自己組織化を利用した均一な細孔を持つ多孔質材料の製造方法としては、例えばWO91/11390には、シリカゲルと界面活性剤等とからなる前駆体溶液を、密閉した耐熱性容器内で水熱合成することにより製造する方法が記載されている。

### 【0005】

またBull. Chem. Soc. Jp. 誌1990年63巻988頁には、層状珪酸塩の一種であるカネマイトと界面活性剤とのイオン交換により製造する方法が記載されている。

### 【0006】

このような均一な細孔を持つ多孔質材料を光機能材料、電子機能材料などに用いるために、近年、その形態をフィルム状にすることが報告されている。

### 【0007】

例えばNature誌1996年379巻703頁、J. Am. Chem. Soc. 誌1999年121巻7618頁（非特許文献1，2）などには、アルコキシシラン類の縮合物と界面活性剤とかなるゾル液中に基板を浸漬し、その基板表面に均一な細孔を持つ多孔質シリカを析出させてフィルムを形成する方法が記載されている。

### 【0008】

さらにChem. Commun. 誌1996年1149頁、Supramolecular Science誌1998年5巻2

47頁、Adv. Mater. 誌1998年10巻1280頁、Nature誌1997年389巻364頁、Nature誌1999年398巻223頁（それぞれ、非特許文献3～7）などには、アルコキシシリコン類の縮合物と界面活性剤とを有機溶媒に混合した塗布液を塗布し、次いで有機溶媒を蒸発させて基板上にフィルムを形成する方法が記載されている。

#### 【0009】

これらの均一な細孔を有する多孔質フィルムを、集積回路の低誘電率絶縁膜として使用する際には、ナトリウムやカリウムのようなアルカリ金属等の金属イオンの厳密な除去が要求される。つまり、これらの正に帯電したイオンは、電場にさらされると移動しやすく、正にバイアスされた膜から負にバイアスされた膜の方へとドリフトしてしまい、容量電圧シフトを引き起こしてしまうからである。

#### 【0010】

従来、その非偏在性と高い移動性から、絶縁膜からナトリウムを除去することが最も注目されてきたが、他のアルカリ金属(特にカリウムとリチウム)のイオンや、その他の金属イオンも同様の問題を含んでおり、絶縁膜から除去する必要がある。

#### 【0011】

したがって、光機能材料、電子機能材料に好ましく用いられる多孔質フィルムを得るには、多孔質フィルムを調製するために用いられる塗布液に、不純物である金属が含有されていないことが要求されている。つまり、そのような塗布液を調製するには、原料として用いられる界面活性剤や有機溶媒等から、不純物である金属を取り除くことが必要となる。

#### 【0012】

しかしながら、アルカリ金属イオンなどの金属イオンを塗布液から除去すると、塗布液中のシリカオリゴマーのゼータ電位が変化し、シリカオリゴマーと界面活性剤のメソフェーズが不安定になる。その結果、塗布液を調製してから塗布するまでの時間によって、細孔の規則性が低下することとなり問題となっている。

#### 【0013】

そこで金属イオンが除去された塗布液であっても、塗布するまでの時間に依存せず、細孔規則性や誘電率が変化しない多孔質シリカフィルムが得られる塗布液

が求められている。

#### 【0014】

この問題を解決するために、例えば、特開2002-26003号公報（特許文献1）には、塗布液にテトラアルキルアンモニウム塩やテトラオルガノアンモニウム塩、酸性媒体中のオルガノアミンを含有させることで、金属イオンを除去した塗布液からでも均一な細孔を有する多孔質シリカフィルムが得られることが記載されている。

#### 【0015】

しかしながら、特開2002-26003号公報に記載されている添加剤であるテトラアルキルアンモニウム塩やテトラオルガノアンモニウム塩、オルガノアミンは高価であり、さらにオルガノアミンは毒性が強いという問題があった。

#### 【0016】

また、Microporous and Mespporous materials 誌2000年35-36巻545頁（非特許文献8）には、オルガノアミンは界面活性剤の内部に侵入し、細孔の均一性や大きさに影響することが記載されており、特開平2002-26003号公報に記載されている添加剤では多孔質シリカフィルムの機械強度などの物性を変化させることが危惧され、十分とはいえない。

#### 【0017】

そこで、電場にさらされても、容量電圧シフトを引き起こさない多孔質シリカフィルムを得ることができ、さらに長期間保存した後に多孔質シリカフィルムを調製した場合であっても、調製直後の塗布液から得られる多孔質シリカフィルムと比較して、細孔の規則性や誘電率・機械強度が変化せず、さらに安価かつ安全性が高い塗布液が求められている。

#### 【0018】

##### 【特許文献1】

特開2002-26003号公報

##### 【非特許文献1】

Nature誌1996年379巻703頁

##### 【非特許文献2】

J. Am. Chem. Soc. 誌1999年121巻7618頁

【非特許文献3】

Chem. Commun. 誌1996年1149頁

【非特許文献4】

Supramolecular Science誌1998年5巻247頁

【非特許文献5】

Adv. Mater. 誌1998年10巻1280頁

【非特許文献6】

Nature誌1997年389巻364頁

【非特許文献7】

Nature誌1999年398巻223頁

【非特許文献8】

Microporous and Mespporous materials 誌2000年35-36巻545頁

【0019】

【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであつて、光機能材料、電子機能材料などに用いることができる多孔質フィルムを形成するための保存安定性に優れた多孔質シリカフィルム形成用塗布液、および該塗布液から得られる均一な細孔を有する多孔質シリカフィルムを提供することを目的としている。

【0020】

【発明の概要】

本発明に係る保存安定性に優れた多孔質シリカフィルム形成用塗布液は、アルコキシシラン類の部分的な加水分解縮合物と、界面活性剤と、有機両性電解質とを含有してなり、かつ金属含有量が50ppb以下であることを特徴とする。

【0021】

このような塗布液は、アルコキシシラン類、界面活性剤、酸触媒、水、有機溶媒、および有機両性電解質を添加混合して、該アルコキシシラン類を部分的に加水分解・脱水縮合させて得られることが好ましい。

## 【0022】

また、前記塗布液は、アルコキシラン類、界面活性剤、酸触媒、水、および有機溶媒を添加混合して、該アルコキシラン類を部分的に加水分解・脱水縮合させ、次いで有機両性電解質を添加混合して得られることも好ましい。

## 【0023】

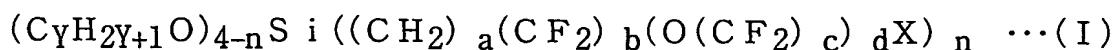
前記有機両性電解質が、アミノ酸および／またはペプチドであることが好ましい。

## 【0024】

前記有機両性電解質が、前記多孔質シリカフィルム形成用塗布液中に0.1～600ppmの量で含有されていることも好ましい。

## 【0025】

前記アルコキシラン類が、下記一般式(I)



(式中、Y=1～4、n=0～3、a=0～3、b=0～10、c=1～3、d=0～3の整数、XはF、OCF<sub>3</sub>、OCF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、またはC<sub>6</sub>H<sub>e</sub>F<sub>5-e</sub>（式中、e=0～4である）のいずれかを示す）、および／または

下記一般式(II)



(式中、Zは1～4の整数、Rはアルキレン基、またはフェニレン基を示す)  
で表わされるアルコキシラン類であることが好ましい。

## 【0026】

前記界面活性剤が、ポリアルキレンオキシド構造を有し、かつ、該界面活性剤のモル数が、前記アルコキシラン類のモル数に対して0.003～0.05倍の範囲となるように用いられることが好ましい。

## 【0027】

本発明に係る均一な細孔を有する多孔質シリカフィルムは、前記多孔質シリカフィルム形成用塗布液を用いて得られることを特徴とする。

## 【0028】

本発明に係る層間絶縁膜は、前記多孔質シリカフィルムからなることを特徴とする。

### 【0029】

本発明に係る半導体装置は、前記の層間絶縁膜が用いられていることを特徴とする。

### 【0030】

#### 【発明の具体的説明】

以下、本発明に係る保存安定性に優れた多孔質シリカフィルム形成用塗布液、および該塗布液から得られる均一な細孔を有する多孔質シリカフィルムについて具体的に説明する。

### 【0031】

まず、本発明に係る多孔質シリカフィルム形成用塗布液について説明する。

### 【0032】

#### 【多孔質シリカフィルム形成用塗布液】

本発明に係る多孔質シリカフィルム形成用塗布液（以下、塗布液ともいう）は、アルコキシラン類の部分的な加水分解縮合物と、界面活性剤と、有機両性電解質とを含有してなる。

### 【0033】

このような塗布液は、アルコキシラン類、界面活性剤、酸触媒、水、有機溶媒、および有機両性電解質を添加混合して、該アルコキシラン類を部分的に加水分解・脱水縮合させて得られる。また、アミド化合物を添加して、塗布液を調製することも好ましい。

### 【0034】

このような本発明の塗布液は、塗布液から金属イオンが除去されている必要があるが、容量電圧シフトを引き起こさない多孔質シリカフィルムを得るためにには、金属含有量が50ppb以下であることが好ましい。

### 【0035】

本発明における塗布液は、ウエハーなどの基板上にスピンドル法やディップコート法等によって塗布したときに、フィルムが形成できる程度の流動性が維持

されており、かつフィルム平滑性に影響する局部的に縮合したゲル状粒子が形成されていない状態の溶液である。

#### 【0036】

また、本発明における塗布液の金属含有量とは、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、遷移金属イオンなどの、一般的に「金属」と定義されるすべての金属イオンの含有量を意味する。

#### 【0037】

通常、塗布液は、その金属含有量が50ppb以下になると、安定に存在することができず、長時間保存した場合には、その塗布液から形成されたフィルムは細孔規則性が著しく低下するなどの不具合を生じる。

#### 【0038】

本発明者らは、この塗布液の安定性について、鋭意検討を重ねた結果、金属含有量が50ppb以下であっても、溶液中に有機両性電解質が存在する場合には、その安定性が保持され、長期保存した場合でも、その塗布液から形成されたフィルムは高い細孔規則性を有することを見出し、本発明に至った。

#### 【0039】

アミノ酸に代表される有機両性電解質は、テトラアルキルアンモニウム塩やテトラオルガノアンモニウム塩、オルガノアミンなどと比較して安価に入手が可能であり安全性も高い。さらに、塗布液に有機両性電解質を添加すると、長期間保存した後においても、規則的に配列した均一な細孔を有する多孔質シリカフィルムを形成することができ、保存前の塗布液から得られたフィルムと比較しても構造規則性がほとんど変化せず、長期的に液安定性が保持されている。

#### 【0040】

このように塗布液の液安定性が長期に保持される理由としては、オルガノアミンなどは界面活性剤のミセル内部に侵入し、メソ孔の均一性や大きさに影響するのに対して、有機両性電解質は極性が高くミセルの中に入らない、あるいは入りにくいためと推察される。

#### 【0041】

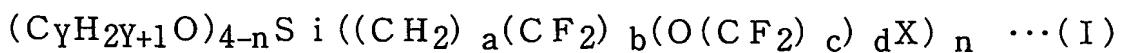
以下、本発明の多孔質シリカフィルム形成用塗布液の調製に用いられる各成分

について説明する。

### 【0042】

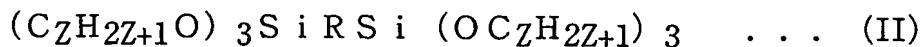
(アルコキシシラン類)

本発明の塗布液を調製する際に用いられるアルコキシシラン類は、特に限定されないが、下記一般式(I)



(式中、Y=1~4、n=0~3、a=0~3、b=0~10、c=1~3、d=0~3の整数、XはF、OCF<sub>3</sub>、OCF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>e</sub>F(5-e)（式中、e=0~4である）のいずれかを示す）、および／または

下記一般式(II)



(式中、Zは1~4の整数、Rはアルキル基、またはフェニル基を示す)

で表わされるアルコキシシラン類を用いることができる。

### 【0043】

このようなアルコキシシラン類としては、具体的にはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブチルシラン等の4級アルコキシシラン；

トリメトキシフルオロシラン、トリエトキシフルオロシラン、トリイソプロポキシフルオロシラン、トリプトキシフルオロシラン等の3級アルコキシフルオロシラン；

トリメトキシメチルシラン、トリエトキシメチルシラン、トリメトキシエチルシラン、トリエトキシエチルシラン、トリメトキシプロピルシラン、トリエトキシプロピルシラン等の3級アルコキシアルキルシラン；

トリメトキシフェニルシラン、トリエトキシフェニルシラン、トリメトキシクロロフェニルシラン、トリエトキシクロロフェニルシラン等の3級アルコキシアリールシラン；

トリメトキシフェネチルシラン、トリエトキシフェネチルシラン等の3級アルコキシフェネチルシラン；

ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン等の2級アルコキシア

ルキルシラン等が挙げられる。

#### 【0044】

本発明においてアルコキシシラン類は、これらから選ばれる1種または2種以上の組み合わせで使用でき、特に、テトラエトキシシランの使用が好ましい。テトラエトキシシランを用いることにより、室温下での加水分解反応を容易に制御することができる。

#### 【0045】

本発明においては、アルコキシシラン類としては、不純物である金属を含有していないアルコキシシラン類、または不純物である金属が除去されているアルコキシシラン類を用いることが好ましい。

#### 【0046】

不純物である金属を除去するには、具体的には、蒸留精製、もしくはイオン交換を行い、不純物である金属をアルコキシシラン類から除去する。

#### 【0047】

このようなアルコキシシラン類としては、一般的に市販されている電子材料用のものを用いることができる。

#### 【0048】

本発明の塗布液を調製する際には、このようなアルコキシシラン類を、界面活性剤の存在下で部分的に加水分解・脱水縮合させる。したがって、アルコキシシラン類の加水分解・脱水縮合を適度に制御することによって、規則性に優れた膜を得ることができる。

#### 【0049】

##### (界面活性剤)

本発明の塗布液を調製するために用いられる界面活性剤としては、特に限定されないが、ポリアルキレンオキサイド構造を有する界面活性剤を用いることが好ましい。

#### 【0050】

このポリアルキレンオキシド構造としてはポリエチレンオキシド構造、ポリプロピレンオキシド構造、ポリテトラメチレンオキシド構造、ポリブチレンオキシ

ド構造などが挙げられる。

#### 【0051】

このポリアルキレンオキサイド構造を有する界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンプロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどのエーテル型化合物；

ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げることができる。本発明において、界面活性剤はこれらから選ばれる1種類または2種類以上を組み合わせて用いることができる。

#### 【0052】

本発明においては、界面活性剤としては、不純物である金属を含有していない界面活性剤、または不純物である金属が除去されている界面活性剤を用いることが好ましい。

不純物である金属を除去するには、具体的には、市販の陽イオン交換樹脂を用いてイオン交換を行い、不純物である金属をアルコキシラン類から除去する。

#### 【0053】

このような界面活性剤としては、一般的に市販されている電子材料用のものを用いることができる。

#### 【0054】

本発明において、界面活性剤がポリアルキレンオキサイド構造を有する界面活性剤である場合には、界面活性剤は、アルコキシラン類のモル数に対して、好ましくは0.003～0.05倍、さらに好ましくは0.005倍～0.03倍、特に好ましくは0.007～0.02倍のモル数となるように用いることが望ましい。

#### 【0055】

ポリアルキレンオキシド構造を有する界面活性剤のモル数が、上記範囲であると、アルコキシラン類の部分縮合物と、界面活性剤との相互作用による協同的

な組織化に寄与できない過剰なシリカが、フィルムに混在する割合が減少し、フィルムの細孔構造の規則性や空隙率(多孔質性)が向上し、さらに均一な細孔を有する六方晶系の周期的な結晶構造を形成することができるため、フィルム形成工程の焼成によってその構造が崩壊しない。

#### 【0056】

上記界面活性剤は、上記に示したモル数で添加されるのであれば、界面活性剤の状態は問われず、固体状態、溶媒に溶解した状態の何れの状態であってもよい。

#### 【0057】

(酸触媒、水、および有機溶媒)

本発明の塗布液を調製するために用いられる酸触媒、水、および有機溶媒としては以下のものが用いられる。

#### 【0058】

上記酸触媒としては、例えば塩酸、臭化水素酸、硝酸、硫酸等が挙げられる。この酸触媒は、蒸留により不純物である金属が除去された水で希釈して用いることが好ましい。

#### 【0059】

また、水は、上述のようにアルコキシラン類の部分的な加水分解・脱水縮合反応に用いられる。このような水は、蒸留により不純物である金属が除去されていることが好ましい。

#### 【0060】

また、有機溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール等の1級アルコール、2-プロパノール、2-ブタノール等の2級アルコール、ターシャリーピチルアルコール等の3級アルコール、アセトン、アセトニトリル等が挙げられる。有機溶媒は1種類または2種類以上の組み合わせて用いることができる。本発明に用いられる有機溶媒は、蒸留やイオン交換により不純物である金属が除去されていることが好ましい。

#### 【0061】

(有機両性電解質)

本発明の塗布液を調製する際に用いられる有機両性電解質は、金属元素を除去したことで不安定となったアルコキシラン類の部分縮合物のゼータ電位を安定化させ、過度の脱水縮合反応を効果的に抑制することができるため、界面活性剤の存在下に、アルコキシラン類を部分的に加水分解・脱水縮合して得られた塗布液の保存安定性を向上させることができる。また、本発明で用いられる有機両性電解質には、界面活性剤は含まれない。

#### 【0062】

本発明の多孔質シリカフィルム形成用塗布液を調製するために用いられる有機両性電解質としては、アミノ酸、アミノ酸の重合体であるペプチドなどが挙げられる。これらのアミノ酸やペプチドは、イオン強度( $\text{mol}/\text{dm}^{-3}$ )が0~0.2の溶媒中で少なくとも2つ以上の酸解離定数を有し、少なくとも1つは酸解離定数が0~4、少なくとも1つは酸解離定数が7~13であるという共通の特徴を持つ。この有機両性電解質は、アミノ酸とペプチドとを組み合わせて用いることもでき、このときアミノ酸とペプチドとが反応していくても良い。

#### 【0063】

本発明において用いられる有機両性電解質としては、特にアミノ酸が、安価で、安全性も高いため好ましい。

#### 【0064】

本発明において用いられるアミノ酸としては、例えば、アザセリン、アスパラギン、アスパラギン酸、アミノ酪酸、アラニン、アルギニン、アロイソロイシン、アロトレオニン、イソロイシン、エチオニン、エルゴチオネイン、オルニチン、カナバニン、キヌレニン、グリシン、グルタミン、グルタミン酸、クレアチン、サルコシン、シルタチオニン、シスチン、システイン、システイン酸、シトルリン、セリン、タウリン、チロキシン、チロシン、トリプトファン、トレオニン、ノルバリン、ノルロイシン、バリン、ヒスチジン、4-ヒドロキシ-L-プロリン、ヒドロキシ-L-リシン、フェニルアラニン、プロリン、ホモセリン、メチオニン、1-メチル-L-ヒスチジン、3-メチル-L-ヒスチジン、L-ランチオニン、L-リシン、L-ロイシン等が挙げられる。なかでもグリシンを用いることが特に好ましい。アミノ酸は、これらから選ばれる少なくとも1種または2種以上組み合

わせて用いることができる。

#### 【0065】

また、ペプチドは、2～10個のアミノ酸がペプチド結合により結合したオリゴペプチド、およびそれより多いアミノ酸がペプチド結合により結合したポリペプチドである。

#### 【0066】

そのようなペプチドとしては、具体的には、カルノシン、グルタチオン、ジケトピペラジン等が挙げられる。

#### 【0067】

ペプチドは、これらから選ばれる少なくとも1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0068】

本発明においては、有機両性電解質としては、不純物である金属を含有していない有機両性電解質、または不純物である金属が除去処理されている有機両性電解質を用いることが好ましい。

#### 【0069】

不純物である金属を含有していない有機両性電解質、例えばグリシンは、特開平10-130214号に記載されているように、グリコロニトリルを溶液中でアンモニアと二酸化炭素を加えて加熱してナトリウムを始めとする各種の金属を含まないグリシンを直接、安価に合成することができる。

#### 【0070】

また、不純物である金属が除去処理されている有機両性電解質は、具体的には、金属を含有している有機両性電解質から、イオン交換等の方法により不純物である金属を除去して使用することができる。

#### 【0071】

(アミド化合物)

本発明の塗布液を調製する際には、アミド化合物を添加することも好ましい。

#### 【0072】

アミド化合物を添加することにより、塗布液の保存安定性が向上するとともに

、平滑性に優れる多孔質シリカフィルムが得られる。本発明で用いられるアミド化合物には、有機両性電解質は含まれない。

#### 【0073】

このようなアミド化合物としては、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド（沸点153°C）、N, N-ジエチルホルムアミド（沸点178°C）、N, N-ジメチルアセトアミド（沸点165.5°C）、N-メチルピロリドン（沸点204°C）、N-メチルホルムアミド（沸点185°C）、N-メチルアセトアミド（沸点206°C）、N-メチルプロピオニアミド（沸点>210°C）、2-ピロリドン（沸点245°C）、ε-カプロラクタム（沸点>250°C）、ホルムアミド（沸点210°C）、アセトアミド（沸点222°C）等が挙げられる。本発明に用いられるアミド化合物は、これらから選ばれる1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

#### 【0074】

上記アミド化合物の中では、その沸点が200°C未満、好ましくは150°C以上200°C未満であるアミド化合物を用いることが望ましい。沸点が200°C未満であると、後述する多孔質シリカフィルムの製造方法においてアミド化合物を除去することが容易であり、均一な細孔が規則的に配列された多孔質シリカフィルムを得ることができる。このようなアミド化合物としては、特にN, N-ジメチルアセトアミドを用いることが好ましい。

#### 【0075】

本発明において、アミド化合物としては、不純物である金属を含有していないアミド化合物、または不純物である金属が除去されたアミド化合物を用いることが好ましい。

#### 【0076】

不純物である金属を除去するには、具体的には、蒸留精製、イオン交換などの方法により、不純物である金属をアミド化合物から除去する。

#### 【0077】

このようなアミド化合物としては、一般的に市販されている電子材料用のものを用いることができる。

#### 【0078】

**[多孔質シリカフィルム形成用塗布液の製造方法]**

本発明に係る多孔質シリカフィルム形成用塗布液は、アルコキシラン類の部分的な加水分解縮合物と、界面活性剤と、有機両性電解質とを含有してなり、金属含有量が50ppb以下となるように調製される。

**【0079】**

このような金属含有量の塗布液を調製するには、以下のようにして行う。

**【0080】**

具体的には、溶液中に金属が入らないように管理されたクリーンルーム内で行い、容器・器具は、10重量%硫酸で洗浄し、金属が除去された水で洗い流して、脱金属処理を行ったものを用いる。さらに、原料としては不純物である金属を含有していないか、または不純物である金属の除去処理が行われた、アルコキシラン類、界面活性剤、酸触媒、水、有機溶媒、有機両性電解質、アミド化合物などの上述の原料を用いる。

**【0081】**

まず、界面活性剤の存在下で、アルコキシラン類の部分的な加水分解、脱水縮合反応を行って、反応溶液を得る。この加水分解・脱水縮合は酸触媒の存在下で行い、反応は逐次的に起こる。また、アルコキシラン類の部分的な加水分解・脱水縮合反応は、有機溶媒の存在下で行うことが好ましい。

**【0082】**

そのような反応溶液は、特に限定されないが、具体的には、

(1) アルコキシラン類、界面活性剤、酸触媒、および水、さらに必要に応じて有機溶媒を一度に添加して数分～5時間程度攪拌して得ることができ、または

(2) アルコキシラン類、酸触媒、および水、さらに必要に応じて有機溶媒を添加し、10分～5時間程度攪拌して、アルコキシラン類を一部加水分解、脱水縮合させ、さらに界面活性剤を添加し、数分～5時間程度攪拌して得ることもできる。

**【0083】**

反応溶液を調製する際に、酸触媒は、アルコキシラン類1モルに対して0.00

1~0. 05等量モルとなる量で用いられ、有機溶媒は、特に限定されないが、アルコキシシラン類に対して、3倍~20倍の体積となる量で用いられる。

#### 【0084】

一方、水は、上述のようにアルコキシシラン類の部分的な加水分解・脱水縮合反応に用いられ、アルコキシシラン類1モルに対して、0. 5~20倍モル、好ましくは1~20倍モル、さらに好ましくは1. 2~15倍モルとなる量で用いることが望ましい。

#### 【0085】

このような水の添加は、一度に、または複数回に分けて行うことができる。本発明においては、水を複数回に分けて添加することが好ましく。それにより得られる塗布液の保存安定性が向上する。

#### 【0086】

水を複数回に分けて添加する場合、添加回数に特に制限はないが、初期添加の水は、アルコキシシラン類のアルコキシ基1モルに対して、0. 10~0. 30倍モル、好ましくは0. 12~0. 30倍モル、さらに好ましくは0. 15~0. 30倍モルとなる量で添加するのが望ましい。

#### 【0087】

初期添加の水の量が、アルコキシシラン類のアルコキシ基1モルに対して0. 3倍モルとなる量より多いと、アルコキシシラン類がゲル化する恐れがある。初期添加の水の量が上記範囲内であれば、初期添加の回数は特に制限はない。また、初期添加の水の添加時期は、界面活性剤の添加前~添加後のいずれであってもよいが、その界面活性剤の添加前であることが好ましい。したがって、界面活性剤は水の初期添加後にさらに追加する水の添加前に添加することが好ましい。

#### 【0088】

さらに、水の初期添加後に追加する水の添加時期は、初期添加の水が、アルコキシシラン類のアルコキシ基1モルに対して、0. 10倍モル以上、好ましくは0. 12倍モル以上となる量で、アルコキシシラン類の加水分解に消費された後であることが望ましい。この加水分解に消費される水の量は、一般に、カールフィッシャー分析により確認することができる。初期添加の水が、アルコキシシラン類の

アルコキシ基1モルに対して0.10倍モル以上の量で、アルコキシラン類の加水分解に消費されていれば、その後の水の添加はその添加回数および添加時期に特に制限はない。

#### 【0089】

このように、アルコキシラン類の加水分解・脱水縮合反応が安定した後に、水を追加して添加しても、適度に加水分解・脱水縮合したアルコキシラン類が、界面活性剤と相互に作用して、安定に存在すると考えられる。すなわち、このように水を複数回に分けて添加すると、一度に水を添加した場合と比較して、さらに保存安定性に優れる塗布液を得ることができる。

#### 【0090】

また水を複数回に分けて添加する場合、水の初期添加の際に酸触媒が存在していればよい。

#### 【0091】

次に、このようにして得られた反応溶液に、上記の有機両性電解質を添加する。上記有機両性電解質を上記反応溶液に添加することにより、得られる塗布液の保存安定性が向上する。

#### 【0092】

この効果は、陽イオンの状態で溶液中に存在する金属元素の除去により不安定になったアルコキシラン類の部分縮合物のゼータ電位が、有機両性電解質の添加により安定化するためであると考えられる。一方で、有機両性電解質を、上記反応溶液に添加することは、界面活性剤と、アルコキシラン類の部分縮合物との相互作用による協同的な組織化が進行するのを阻害することになる。そのため、塗布液の保存安定性を向上させるためには、上記反応溶液に有機両性電解質を添加する時期、および添加量が極めて重要である。

#### 【0093】

本発明において、有機両性電解質の添加時期は、実際にアルコキシラン類の縮合度を確認して調整する代わりに、必要量の水(添加する全量の水)を添加してからの経過時間により調整することができる。その必要量の水とは、上述のようにアルコキシラン類1モルに対して0.5~20倍モル、好ましくは1~20倍モル、

さらに好ましくは1. 2~15倍モルとなる量であることが望ましい。すなわち、水を添加することにより、アルコキシラン類は、加水分解・脱水縮合反応が開始するので、その反応時間からその縮合度を制御することができる。

#### 【0094】

具体的には、有機両性電解質の添加は、上記の必要量の水を一度に添加してから、30分~24時間、好ましくは45分~12時間、さらに好ましくは1時間~4時間攪拌した後に行うことが望ましい。

#### 【0095】

また水を複数回に分けて添加する場合には、上記水の初期添加により、アルコキシラン類の部分的な加水分解・脱水縮合は進行しているため、有機両性電解質の添加は、上記の必要量の水(添加する水の全量)を添加してから、0分~24時間、好ましくは0分~12時間、さらに好ましくは0分~4時間攪拌した後に行うことが望ましい。上記水の量と、上記必要量の水を添加してから有機両性電解質を添加するまでの時間とは、いずれの組み合わせであってもよい。

#### 【0096】

このように、水の量と、必要量の水を添加してからの有機両性電解質を添加するまでの時間とが、上記範囲であることにより、アルコキシラン類の縮合度を最適な状態で保つことができ、得られる塗布液の保存安定性が向上する。

#### 【0097】

従来、塗布液から、陽イオンの形で存在する金属元素を除去した場合、この塗布液中に存在するアルコキシラン類の部分的縮合物のゼータ電位を安定化させるために、有機両性電解質の添加をその縮合度に合わせて行うという方法は知られていなかった。しかしながら、本発明の製造方法により、極めて長期間にわたって塗布液を保存することが可能となった。

#### 【0098】

また上記有機両性電解質は、塗布液中に0. 1~6000ppm、好ましくは50~5000ppm、さらに好ましくは100~4000ppmの量で含有されるように、反応溶液に添加することが望ましい。この有機両性電解質を反応溶液に添加した後、1~30分程度攪拌することにより、本発明の塗布液が得られる。

**【0099】**

この有機両性電解質の添加量がこの範囲にあると、得られる塗布液の保存安定性が特に向上し、塗布液を長期保存した後に得られるシリカフィルムの細孔の配列規則性が、従来の塗布液から得られるシリカフィルムに比べ向上する傾向がある。

**【0100】**

また、アルコキシラン類を界面活性剤の存在下で部分的に加水分解・脱水縮合して得られた反応溶液に、アミド化合物と有機両性電解質とを添加して、塗布液を調製することも好ましい。

**【0101】**

アミド化合物を添加することにより、得られる塗布液の保存安定性が向上するとともに、平滑性に優れる多孔質シリカフィルムが得られる。

**【0102】**

アミド化合物の添加時期は、有機両性電解質が上述した添加時期に添加されるのであれば、特に限定されず、有機両性電解質を添加する前または添加した後であってもよく、さらに同時に添加しても良い。また、アミド化合物を添加した後の攪拌時間は、均一に塗布液中に混合されるのであれば、特に限定されない。

**【0103】**

このようなアミド化合物の添加量は、反応溶液100体積%に対して1~60体積%、好ましくは5~35体積%の量であることが望ましい。アミド化合物の添加量がこの範囲内にあると、塗布液の保存安定性が特に向上するとともに、表面平滑性に優れる多孔質シリカフィルムを得ることができる。

**【0104】**

本発明においては、不純物である金属が除去された原料、または含有していない原料を用いて塗布液を調製するが、不純物として金属を含有する原料を用いて塗布液を調製した後に、この塗布液から金属イオンを除去して金属含有量を50ppb以下とすることを排除するものではない。

**【0105】**

このようにして得られる多孔質シリカフィルム形成用塗布液の金属含有量は、

誘電結合プラズマ発光分析を行うことにより、確認することができる。

### 【0106】

#### [多孔質シリカフィルムの製造方法]

本発明の多孔質シリカフィルムは、上記のようにして得られた塗布液を基材に塗布し、次いで乾燥し、その後焼成あるいは抽出により界面活性剤、有機両性電解質、さらに必要に応じてアミド化合物を除去して得られる。

### 【0107】

上記基材としては、一般的に用いられるものであれば何れのものでも使用できる。例えば、ガラス、石英、シリコンウェハー、ステンレス等が挙げられる。また、板状、皿状等の何れの形状であってもよい。

### 【0108】

そのような基材に塗布液を塗布する方法としては、例えば、スピンドル法、キャスティング法、ディップコート法等の一般的な方法が挙げられる。スピンドル法の場合、スピナー状に基材を置き、この基材上に液を滴下し、100～1000rpm、好ましくは500～5000rpmさらに好ましくは1000～3000rpmで回転させることにより、規則的に配列した均一な細孔を有する多孔質シリカフィルムが得られる。本発明の多孔質シリカフィルムは、上記基材に固着した状態、または、基材から剥離した状態で得られる。

### 【0109】

また上記乾燥条件は特に限定されず、有機溶媒を蒸発させることができればよい。さらに、焼成条件は、特に限定されず、界面活性剤、有機両性電解質、さらに必要に応じてアミド化合物が除去できる温度であればよく、大気中、不活性ガス中、真空中のいずれでも行うことができる。

### 【0110】

#### [多孔質シリカフィルム]

本発明に係る多孔質シリカフィルムは、上記製造方法により得られる。多孔質シリカフィルムの膜厚は、用途に応じて好ましい範囲が異なるため、特に限定されるものではない。例えば、多孔質シリカフィルムを層間絶縁膜に用いる場合には、その膜厚は0.1～1μm好ましくは0.2～1μmとなるように調製することが望

ましい。この範囲に膜厚を調整することで、クラックおよびリーク電流が生じない適度な厚さの膜を形成することができる。

#### 【0111】

また本発明に係る多孔質シリカフィルムは、上述の塗布液により調製されてい るため、電場にさらされても、容量電圧シフトを引き起こすことがない。

#### 【0112】

また本発明の多孔質シリカフィルムはXRD(X線回折)測定によりその細孔の均一性が確認される。XRD測定により $2\theta=0.7\sim8^\circ$  の範囲に、鋭いピークが得られるほど細孔が規則的に配列し、その大きさが揃っていることが確認できる。

#### 【0113】

XRD測定はCuK $\alpha$  線で40kV、20mA、モノクロメーター(グラファイト (00002)面)を使用して集中法で行う。本発明の多孔質シリカフィルムの上記ピーク強度は、その膜厚等によって変化するため特に限定されないが、ピークとノイズの比率(S/N比)が3以上であることが望ましい。S/N比がこのような範囲にある本発明の多孔質シリカフィルムは、均一な細孔を有していることが確認でき、光機能材料、電子機能材料などに用いることができる。

#### 【0114】

本発明に係る多孔質シリカフィルムは、電場にさらされても容量電圧シフトを引き起こすことがなく、細孔が規則的配列しているためフィルム強度が均一であり、高い空隙率を有することから、層間絶縁膜、分子記録媒体、透明導電性フィルム、固体電解質、光導波路、LCD用カラーパート材などの光機能材料、電子機能材料などに用いることができ、特に、層間絶縁膜として好ましく用いられる。

#### 【0115】

以下に、本発明の多孔質シリカフィルムを層間絶縁膜として用いた半導体装置について具体的に説明する。

#### 【0116】

まず、上述のようにしてシリコンウエハー表面上に、多孔質シリカフィルムを形成し、該多孔質シリカフィルムをフィルム上に形成されたフォトレジストのパターン通りにエッチングする。

**【0117】**

多孔質シリカフィルムをエッティングした後に、気相成長法により多孔質シリカフィルム表面に窒化チタン (TiN) や窒化タンタル (TaN) などからなるバリア膜を形成する。

**【0118】**

さらに、多孔質シリカフィルム表面にバリア膜を成膜した後、メタルCVD法、スパッタリング法あるいは電解メッキ法により銅膜を形成し、さらにCMP (Chemical Mechanical Polishing) により回路を作成する。さらに、キャップ膜を表面に作成する。さらに必要であれば、ハードマスクを形成し上記の工程を繰り返すことで多層化することができ、本発明の半導体装置を製造することができる。

**【0119】****【発明の効果】**

本発明に係る多孔質シリカフィルム形成用塗布液および該塗布液の製造方法によれば、保存安定性に優れる塗布液を提供することができる。さらに上記塗布液を用いて製造される本発明の多孔質シリカフィルムは、電場にさらされても、容量電圧シフトを引き起こすことがなく、さらに規則的に配列した均一な細孔を有するため光機能材料や電子機能材料に好適に用いることができる。

**【0120】****【実施例】**

以下、実施例を用いてさらに本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

**【0121】**

なお実施例、比較例で用いた原料は、以下のものを用いた。

**【0122】**

<テトラエトキシシラン>

高純度化学研究所製ELグレード： $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

<エタノール>

和光純薬工業株式会社製 電子工業用

<塩酸>

和光純薬工業株式会社製 超微量分析用

<ポリ(アルキレンオキサイド) ブロックコポリマー>

$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$  (BASF社製 PluronicP123) を70g量りとり、上記電子工業用エタノール700gに溶解させる。これを、日本鍊水製イオン交換樹脂SK1BHを用いてイオン交換し、エタノールを蒸留により除去することで脱金属処理し、使用した。

#### 【0123】

<水>

Milipore社製 純水製造装置にて脱金属処理した水を使用した。

#### 【0124】

<N、N-ジメチルアセトアミド>

関東化学株式会社製 電子工業用

<グリシン>

三井化学株式会社製： $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$

特開平10-130214号の記載されているように、グリコロニトリルを溶液中でアンモニアと二酸化炭素を加えて加熱して合成した。

#### 【0125】

<セチルトリメチルアンモニウムクロライド>

東京化成工業株式会社製 TCI-E P :  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{Cl}$

また、多孔質シリカフィルム形成用塗布液の金属含有量、保存安定性は以下のように測定した。

#### 【0126】

<多孔質シリカフィルム形成用塗布液の金属含有量の測定>

アルゴンと酸素の混合ガスを導入した誘導結合プラズマ質量分析計(アセチレント社製 7500S)でインジウムを内標準物質として添加した塗布液を分析し、検量線法で金属含有量を定量化した。

#### 【0127】

<多孔質シリカフィルム形成用塗布液の保存安定性の測定>

多孔質シリカフィルム形成用塗布液を調製し、この塗布液を用いて多孔質シリ

カフィルムを製造する。このフィルムのXRDのピーク強度を測定し、基準値S0とする。その後、塗布液を密閉容器に入れ、10℃で保管する。一定期間保管後、容器から取り出した塗布液でフィルムを製造し、このフィルムのXRDのピーク強度を測定しS1とする。この基準値S0に対する測定値S1のピーク強度の割合を(s1/s0)をs(安定性指標)とする。sの値が大きいほど規則性が高く、シリカフィルム形成塗布液の安定性が高いことを示す。

#### 【0128】

また本発明の多孔質シリカフィルムの保存安定性は、上記塗布液を10℃で保管し一定期間保管後、容器から取り出した塗布液でフィルムを製造し、比誘電率を測定することによっても確認される。比誘電率の測定は、基板上の多孔質フィルム表面と基板に用いたシリコンウエハーの裏面に蒸着法によりアルミニウム電極を作成し、25℃、相対湿度0%の雰囲気下、周波数100kHzにて常法により行うことができる。比誘電率の変化が少ないほど、シリカフィルム形成塗布液の安定性が高いことを示す。

#### 【0129】

#### 【実施例1】

溶液中に金属が入らないように管理されたクリーンルーム内で、塗布液の調整を行った。使用した容器・器具は10重量%硝酸で洗浄し、金属除去した水で洗い流して、脱金属処理を行ったものを用いた。まず、テトラエトキシシラン10.0gとエタノール10mLを室温下で混合攪拌した後、1N塩酸1.0mLを添加し、さらに50℃で1時間30分攪拌した。次いで、ポリ(アルキレンオキサイド)ブロックコポリマー2.8gをエタノール40mLに溶解して得られた溶液を、さらに添加混合した。次に、水8.0mL(テトラエトキシシラン1モルに対して、9.2モル)を添加し、50分攪拌後、N、N-ジメチルアセトアミドを20mL添加混合し、さらに40分攪拌した。得られる塗布液にグリシンが800ppm含有されるようにグリシンを添加、攪拌し、透明、均一な塗布液を得た。この塗布液の金属含有量を測定したところ、11ppb以下であった。

#### 【0130】

この塗布液を、直径2インチのシリコンウエハー表面上に1.5mlのせ、2000rpm

で60秒間回転させ、シリコンウエハー表面に塗膜(湿潤状態)を調製した。得られた上記塗膜を100℃で60分間乾燥し、さらに空気中で400℃、180分間焼成しフィルムを調製した。得られたフィルムをX線解析したところ、フィルムは、面間隔7.0nmの周期的なヘキサゴナル構造を有していた。

#### 【0131】

この塗布液を密閉容器に入れ、10℃で1日、7日、15日および31日間放置した後に塗布液を密閉容器から取り出し、上記と同様の条件でシリコンウエハー表面に塗布しフィルムを調製した。X線回折により、保管後の塗布液から得られるフィルムは、その安定性(構造規則性)が保たれていることが確認された。結果を図1に示す。

#### 【0132】

また密閉容器に入れ、10℃で1日、15日および31日間放置した後に塗布液を用いて、上記と同様の条件で作成したフィルムの比誘電率を測定した。誘電率は乾燥状態で2.0と低く、変化率は10%増加に抑えられており極めて安定性が高いことが確認された。結果を図2に示す。

#### 【0133】

#### 【比較例1】

実施例1でグリシンを添加しない以外は、実施例1と同様な条件で塗布液を調製した。この塗布液の金属含有量は、7.4ppbであった。また、この塗布液から実施例1と同様な条件でフィルムを調製し、X線解析したところ、フィルムは、面間隔7.0nmの周期的なヘキサゴナル構造を有していた。

#### 【0134】

この塗布液を密閉容器に入れ、10℃で1日、7日、15日および31日間放置した後に塗布液を密閉容器から取り出し、上記と同様の条件でシリコンウエハー表面に塗布しフィルムを調製した。X線回折により、保管後の塗布液から得られるフィルムは、その安定性(構造規則性)が放置時間とともに著しく低下することがわかった。結果を図1に示す。

#### 【0135】

また密閉容器に入れ、10℃で1日、15日および31日間放置した後に塗布液

を用いて、上記と同様の条件で作成したフィルムの比誘電率を測定した。誘電率は保管1日後の塗布液を用いて作成したフィルムの誘電率は2.9と高く、また変化率は50%以上変化し、極めて不安定であることが確認された。結果を図2に示す。

### 【0136】

#### 【比較例2】

実施例1でグリシンの代わりにセチルトリメチルアンモニウムクロライドを添加する以外は、実施例1と同様な条件で塗布液を調製した。この塗布液の各種金属の含有量は、20ppb以下であった。また、この塗布液から実施例1と同様な条件でフィルムを調製し、X線解析したところ、フィルムは、面間隔7.0nmの周期的なヘキサゴナル構造を有していた。

### 【0137】

この塗布液を密閉容器に入れ、10°Cで1日、7日、15日および31日間放置した後に塗布液を密閉容器から取り出し、上記と同様の条件でシリコンウエハー表面に塗布しフィルムを調製した。X線回折により、保管後の塗布液から得られるフィルムは、その安定性（構造規則性）が保たれていることが確認された。結果を図1に示す。

### 【0138】

しかしながら、調製後15日以上経過すると規則性が低下し保存安定性が不充分であり、さらにセチルトリメチルアンモニウムクロライドは、価格が高く、さらに毒性が強いため、塗布液の調製に用いるには問題があり、好ましいものとはいえない。

### 【0139】

また密閉容器に入れ、10°Cで1日、15日および31日間放置した後に塗布液を用いて、上記と同様の条件で作成したフィルムの比誘電率を測定した。誘電率は保管1日後の塗布液を用いて作成したフィルムの誘電率は2.1と低いものの、変化率は22%変化し、安定性が不充分であることが確認された。結果を図2に示す。

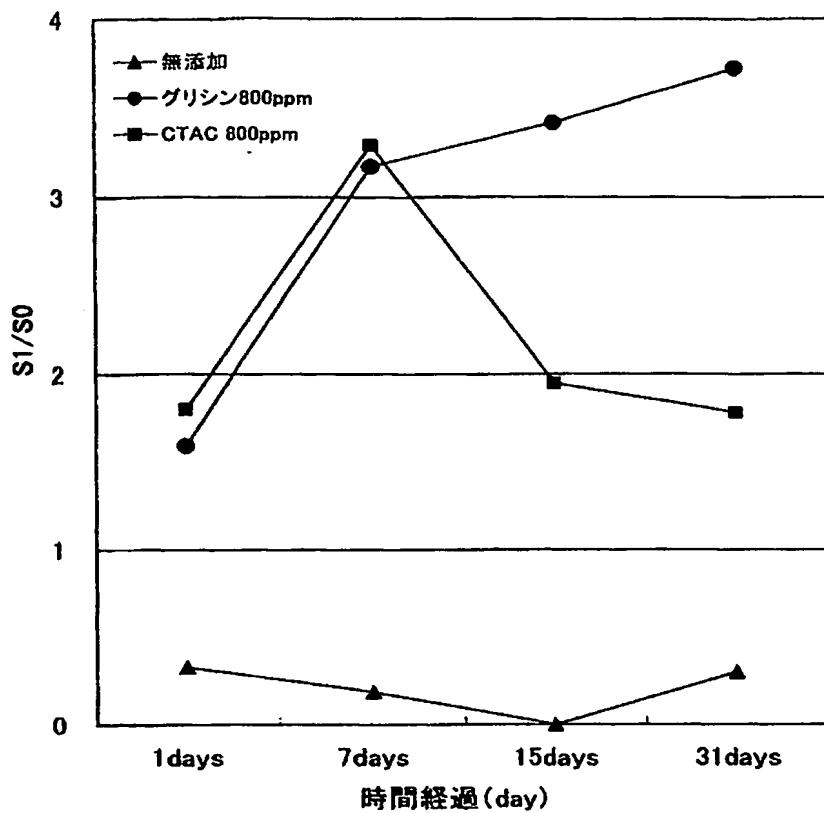
#### 【図面の簡単な説明】

**【図1】** 図1は、実施例において、保存後の多孔質シリカフィルム形成用塗布液により形成されたフィルムのX線回折測定結果を示す図である。

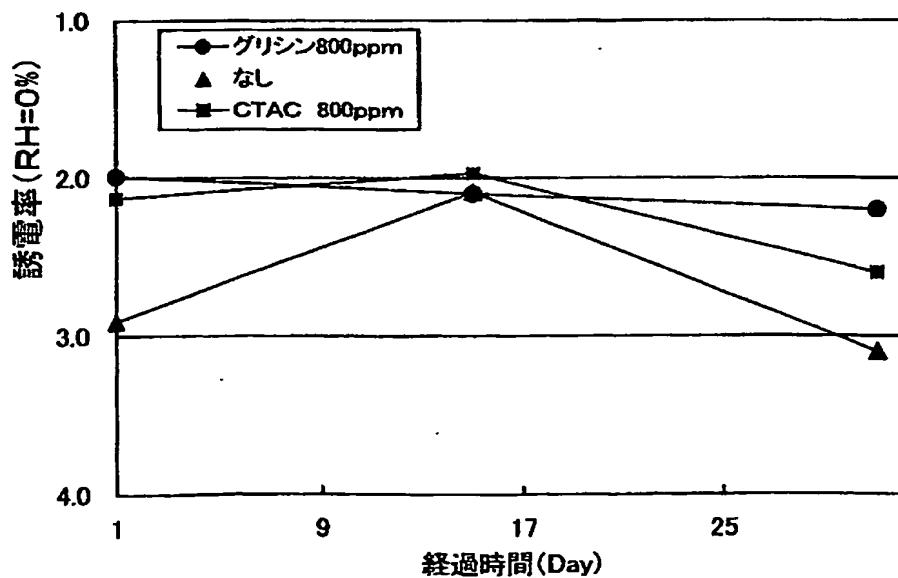
**【図2】** 図2は、実施例において、保存後の多孔質シリカフィルム形成用塗布液により形成されたフィルムの比誘電率測定結果を示す図である。

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】

本発明に係る保存安定性に優れる多孔質シリカフィルム形成用塗布液は、アルコキシシラン類の部分的な加水分解縮合物と、界面活性剤と、有機両性電解質とを含有してなり、かつ金属含有量が50ppb以下であることを特徴とする。

【効果】

本発明に係る多孔質シリカフィルム形成用塗布液によれば、保存安定性に優れる塗布液を提供することができる。さらに上記塗布液を用いて製造される本発明の多孔質シリカフィルムは、電場にさらされても、容量電圧シフトを引き起こすことなく、さらに規則的に配列した均一な細孔を有するため、光機能材料や電子機能材料に好適に用いることができる。

【選択図】 なし

特願2003-120339

## 出願人履歴情報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
氏 名 三井化学株式会社

2. 変更年月日 2003年11月 4日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区東新橋一丁目5番2号  
氏 名 三井化学株式会社